

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329746

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

C09K 11/06

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 10-132771

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.04.1998

(72)Inventor : NAKATANI KENJI

KOBORI ISAMU

MORI MASAMI

DAIHISA KAZUHISA

ARAI MICHIO

(30)Priority

Priority number : 09123220
10 92852Priority date : 25.04.1997
20.03.1998

Priority country : JP

JP

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Al-Li alloy element with high brightness, high efficiency, long life, and high display quality by providing a hole injection electrode, an electron injection electrode, at least one organic layer between these electrodes, forming the electron injection electrode by sputtering process, and including the specified amount of Li to improve the film forming capability and adhesion on the interface between the electron injection electrode and the organic layer.

SOLUTION: The content of Li is specified to 0.4-14 at.%. The pressure of sputtering gas in the sputtering process is limited to 0.1-5 Pa. By adjusting the pressure of the sputtering gas in this region, an AL-Li alloy having the Li content of the desirable range is easily obtained. By varying the pressure of the sputtering gas during formation of a film, an electron injection electrode having concentration gradient of Li is easily obtained. The sputtering is preferable to be a DC sputtering process. As magnetic field intensity, the magnetic flux density B on a target is preferable to be around 500-2,000 Gauss.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329746

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

Z

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-132771

(22) 出願日 平成10年(1998)4月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-123220

(32) 優先日 平9(1997)4月25日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-92852

(32) 優先日 平10(1998)3月20日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 小堀 勇

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

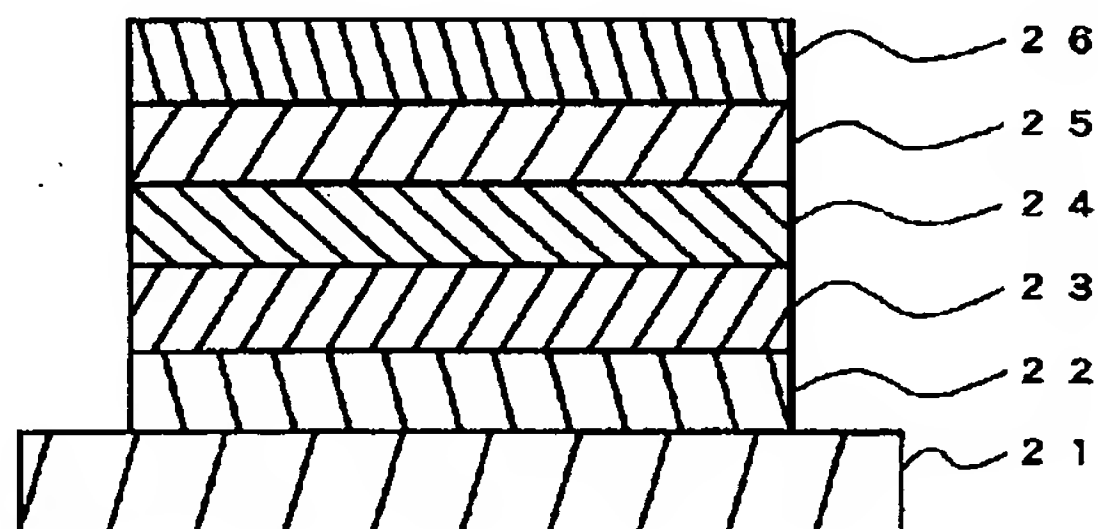
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L素子

(57) 【要約】

【課題】 有機層界面での密着性、電子注入効率が良好で、発光特性を向上させ、有機層へのダメージも少なく、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない電子注入電極を有する有機E L素子を実現する。

【解決手段】 ホール注入電極22と電子注入電極25と、これらの電極間に1種以上の有機層23、24とを有し、前記電子注入電極25は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4~14at%含有するAlLi合金である有機E L素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に 1 種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつ Li を 0. 4 ~ 1. 4 at % 含有する Al Li 合金である有機 EL 素子。

【請求項 2】 Al Li 合金をターゲットとし、スパッタ法にて請求項 1 の電子注入電極を成膜する有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 3】 前記スパッタ法は、成膜ガス圧力を 0. 1 ~ 5 Pa の範囲で変化させ、成膜される電子注入電極の Li 濃度を 0. 4 ~ 1. 4 at % の範囲で変化させる請求項 1 または 2 の有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 4】 前記スパッタ法が DC スパッタ法である請求項 1 ~ 3 のいずれかの有機 EL 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機 EL 素子とその製造方法に関し、さらに詳細には、電子注入電極とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機 EL 素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム (ITO) などの透明電極 (ホール注入電極) 上にトリフェニルジアミン (TPD) などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体 (Alq³) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10 V 前後の電圧で数 100 から数 10000 cd/m² ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機 EL 素子の電子注入電極として用いられる材料は、発光層や電子注入輸送層等へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど電子注入電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、有機 EL 素子の電子注入電極として用いられるものとしては、例えば特開平 2 - 15595 号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属からなり、かつこれらの金属の少なくとも 1 種の金属の仕事関数が、4 eV 未満である電子注入電極として、例えば MgAg が開示されている。

【0004】また、仕事関数の小さいものとしてはアルカリ金属が好ましく、米国特許第 3173050 号、同 3382394 号明細書には、アルカリ金属として、例えば NaK が記載されている。しかし、アルカリ金属を用いたものは、活性が高く、化学的に不安定であり、安全性、信頼性の点で MgAg 等を用いた電子注入電極に比べ劣っている。

【0005】アルカリ金属を用いた電子注入電極の、安定性を高める試みとして、例えば、特開昭 60 - 165771 号公報、特開平 4 - 212287 号公報、特開平 5 - 121172 号公報、特開平 5 - 159882 号公報に記載されている Al Li 合金を用いた電子注入電極が知られている。これらの公報に記載されている Al Li 合金の Li の濃度とその製造方法を挙げると、(1) 特開昭 60 - 165771 号公報では、Li 濃度が 3. 6 ~ 99. 8 at % (1 ~ 99 wt %)、好ましくは 29. 5 ~ 79. 1 at % (10 ~ 50 wt %) であり、その実施例には 15. 8 ~ 79. 1 at % (4. 8 ~ 50 wt %) の範囲の Al Li 合金が記載されている。また、これらの Al Li 合金は全て蒸着法にて成膜されている。(2) 特開平 4 - 212287 号公報では、6 at % 以上、好ましくは 6 ~ 30 at % であり、その実施例には Li 濃度が 28 at % の Al Li 合金が記載されている。また、これらの Al Li 合金は抵抗加熱共蒸着や電子ビーム蒸着、スパッタで成膜できる旨記載されているが、実施例では蒸着法のみ用いている。(3) 特開平 5 - 121172 号公報では、0. 0377 ~ 0. 38 at % (0. 01 ~ 0. 1 : 100 wt 比)、実施例では、0. 060 ~ 0. 31 at % (0. 016 ~ 0. 08 : 100 wt 比) の Al Li 合金を、抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム蒸着にて形成する点が、また好ましくは、15. 9 at % 以下 (50 以下 : 1000 wt 比)、その実施例には 29. 5 ~ 61. 8 at % (10 ~ 30 wt %) の Al Li 合金を成膜する点が記載されている。(4) 特開平 5 - 159882 号公報には、Li 濃度が 5 ~ 90 at %、実施例には Li 濃度が 16 ~ 60 at % の Al Li 合金を、Li 源は抵抗加熱蒸着、他方を電子ビーム蒸着を用いた 2 元蒸着で成膜する点について記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記 (1)、(3) および (4) の Al Li 合金電極は、真空蒸着でのみ成膜されている。(2) の Al Li 合金電極は、スパッタ法についての記載はあるものの、実施例は真空蒸着法で行われており、スパッタ法についての具体的記載もない。

【0007】真空蒸着法を用いる場合、リチウム単独では化学的安定性、成膜性および密着性の点で劣るため、Al Li 合金を Li 蒸着源として用いている。しかし、互いの金属の蒸気圧が異なるため、Al との 2 元蒸着 (共蒸着) が必要となる。2 元蒸着を用いた場合、組成の制御が容易ではなく、また、最適な組成を毎回安定して得ることは困難である。従って、実際に得られる Li 濃度は、16 ~ 79 at % の比較的高濃度側に偏り、また一定しない。Li 濃度が高くなると、化学的に不安定となり、その結果、成膜性や密着性等が悪化し、素子特性を劣化させる要因となる。また、品質も一定しない。一方、単一の蒸着源から蒸着を行うこととすると、Li の

濃度は0.38at%以下の低いものとなり、合金としての仕事関数が高くなり、電子注入効率が低下し、実用的な特性を有する素子を得ることが困難である。

【0008】また、真空蒸着法により成膜された電子注入電極は、膜としての緻密さが低く、有機層界面との密着性が悪いため、発光効率が低下したり、電極が剥離してダークスポットが発生する等、EL素子の特性や寿命、表示品質を低下させる要因となっていた。

【0009】さらに、Liのように仕事関数の小さい材料は酸素や水分に対して反応性が高く、また材料の供給や追加の作業は通常大気中で行われるため、材料表面には酸化物が形成されている。高品位の電子注入電極を形成するためには、この酸化膜を除去してから蒸着を行うことが好ましいが、酸化物は金属単体よりも蒸発温度が低かったり、あるいは蒸気圧が高いことはほとんど無く酸化膜を除去することは困難であり、純粋な金属膜からなる高品位の電子注入電極を形成することは容易ではない。また、これらの酸化物材料による蒸着膜が電子注入電極と有機層界面や、電極内部に形成された場合には、仕事関数や電気伝導性が金属単体と異なるため、所望のEL特性が得られない。さらに、実用的に見ると、材料の交換や追加が短期間で必要となったり、大面積にした場合には組成制御や膜厚、膜質の均一性に問題が生じること、成膜レートを上げた場合には組成制御や、膜質の再現性、膜質の均一性に問題が生じる等生産性の点でも種々の問題を生じていた。

【0010】本発明の目的は、電子注入電極と有機層界面での成膜性、密着性を改善し、高輝度、高効率、長寿命、高表示品質の有機EL素子を実現することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】以上のような目的は、以下の(1)～(4)の構成により達成される。

(1) ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4～1.4at%含有するAlLi合金である有機EL素子。

(2) AlLi合金をターゲットとし、スパッタ法にて上記(1)の電子注入電極を成膜する有機EL素子の製造方法。

(3) 前記スパッタ法は、成膜ガス圧力を0.1～5Paの範囲で変化させ、成膜される電子注入電極のLi濃度を0.4～1.4at%の範囲で変化させる上記(1)または(2)の有機EL素子の製造方法。

(4) 前記スパッタ法がDCスパッタ法である上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極は、スパッタ法で成

膜され、かつLiを0.4～1.4at%含有するAlLi合金である。

【0013】スパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレススパッタを行うことで、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができる。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0014】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子を得られる。

【0015】電子注入電極を構成するAlLi合金のLi含有量は、0.4～1.4at%、好ましくは0.4～6.5(ただし6.5を含まない)at%、より好ましくは、0.4～5(ただし5を含まない)at%、さらには0.4～4.5at%、またさらには0.4～4at%、特に0.4～3at%の範囲、あるいは好ましくは6.5～1.4at%、より好ましくは7～1.2at%の範囲が好ましい。Li元素の量が多すぎると成膜された電子注入電極の安定性が低下し、少なすぎると本発明の効果が得られない。また、発光輝度の安定性を高めるためにはLi濃度を高め設定することが好ましく、逆に駆動電圧の安定性を高めるためにはLi濃度を低めに設定することが好ましい。

【0016】また、Li含有量は0.8～1.2at%が好ましい。この場合駆動電圧の安定性、すなわち電圧上昇の点では、0.8～2.8at%、特に1.5～2.5at%が好ましい。そして、輝度の点では3.2～1.2at%が好ましく、輝度が高く、駆動電圧と電圧上昇が低く抑えられる点では、特に3.5～1.0at%、さらには3.5～9at%が好ましい。

【0017】さらに、AlおよびLiに加えて、添加物あるいは不可避成分としてCu、Mg、Zr、Fe、Si、O等の1種または2種以上を、それぞれ5wt%以下含有していてもよい。

【0018】形成される電子注入電極は、有機層に接する界面にLi元素が多く、その反対側の面にAl元素が多くなるように、膜厚方向にLiの濃度が変化する濃度勾配を有する構造としてもよい。このような濃度勾配を持たせることで、電子注入機能が必要な有機層界面に、

高濃度で低仕事関数のLi元素を存在させ、外気等との接触の恐れが多い反対側の面に反応活性の高いLi元素を低濃度で存在させることができ、高い電子注入効率を保持しつつ、安定性を高めた電子注入電極を実現できる。

【0019】電子注入電極中にLi元素の濃度勾配を持たせるには、好ましくは後述するように、スパッタ圧力をコントロールすることにより容易に実現できるが、その他に例えば、AlLi合金スパッタターゲットと、Al金属ターゲットとを同時に使用し、それぞれの成膜レートをコントロールしてもよい。また、このような連続的な濃度勾配を持たせる以外、例えば非連続的（段階的）に、Li元素の混合比を変えた膜を成膜してもよい。

【0020】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1～5Paの範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAlLi合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。

【0021】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

【0022】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法、より好ましくはパルスDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.5～7W/cm²の範囲である。また、成膜レートは0.1～100nm/min、特に1～30nm/minの範囲が好ましい。

【0023】スパッタ法により成膜した薄膜には、上記スパッタガス（不活性ガス）が混入する場合が多い。このとき薄膜中に混入するガスの原子量としては、使用するガスや、成膜する薄膜の構成元素により異なるが、不活性ガスの場合、通常、0.01～20at%程度である。従って、これらのスパッタガスの存在によりスパッタ法にて成膜されたことが確認できる。これらのスパッタガス元素の存在は、加熱によるガス放出、EPMA（electron probe microanalysis）等により確認することができる。

【0024】本発明に用いられるDCスパッタ装置は、好ましくはマグネトロンDCスパッタ装置であることが好ましく、磁場強度としては、ターゲット上の磁束密度Bが、好ましくはB=500～2000Gauss、特に800～1500Gauss程度が好ましい。ターゲット上の磁束密度は大きいほど好ましく、磁束密度を大きくして

磁場強度を強くすると、ターゲット付近に電子を閉じこめるような電極構造をとることによって、プラズマ中のスパッタガスの陰極ターゲットに衝突するイオン数が増加し、プラズマ密度が大きくなる。プラズマ密度が大きくなると、プラズマ中で粒子同士の衝突頻度が増し、運動エネルギーの一部が失われ、スパッタされた粒子が基板上に穏やかに堆積することになる。ターゲット上に磁場を得る方法としては、特に限定されるものではないが、ターゲットの裏面側、特に冷却部内に磁石を配置することが好ましい。このような磁場を与える磁石として、例えば、Fe-Nd-B、Sm-Co、フェライト、アルニコ等が挙げられ、中でもFe-Nd-B、Sm-Coが大きな磁束密度が得られ好ましい。ターゲット上の磁界の方向は、通常、ターゲットの外周側から上方に出た磁界が曲げられ、中心部に収束するよう磁石が配置されることが好ましい。

【0025】なお、磁場強度、バイアス電圧とも上記範囲の中で、使用環境、装置の規模等に合わせて最適な値に調整することが好ましい。

【0026】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.5nm以上、好ましくは1nm以上、より好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3～500nm程度とすればよい。

【0027】本発明の有機EL素子は、前述のような反応性スパッタを利用して、保護膜として電子注入電極の構成材料の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上を設けてもよい。この場合、保護膜の原材料は、通常は電子注入電極材料と同一組成とするが、それと組成比の異なるものであっても、あるいはその材料成分中の1種以上を欠くものであっても良い。このように、電子注入電極と同一材料等を用いることにより、電子注入電極との連続成膜が可能となる。

【0028】このような酸化物のO量、窒化物のN量あるいは炭化物のC量は、この化学量論組成から偏倚していても良く、それらの組成の0.5～2倍の範囲であればよい。

【0029】ターゲットとしては好ましくは電子注入電極と同一材料のものをいい、反応性ガスとしては、酸化物を形成する場合、O₂、CO等が挙げられ、窒化物を形成する場合、N₂、NH₃、NO、NO₂、N₂O等が挙げられ、炭化物を形成する場合、CH₄、C₂H₂、C₂H₄等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0030】保護膜の厚さは、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100～1000nmの範囲が好ましい。

【0031】電子注入電極と保護膜とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000

nm程度とすればよい。

【0032】このような保護膜を設けることにより、電子注入電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

【0033】本発明で製造される有機EL発光素子は、基板上にホール注入電極と、その上に電子注入電極を有するこれらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層を有し、さらに最上層として保護層を有する。なお、電荷輸送層は省略可能である。そして、電子注入電極は、前述のとおり、スパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成され、ホール注入電極は、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、ZnO、SnO₂、In₂O₃等をスパッタ法で成膜した構成からなる。

【0034】本発明により製造される有機EL発光素子の構成例を図1に示す。図1に示されるEL素子は、基板21上に、ホール注入電極22、ホール注入・輸送層23、発光および電子注入輸送層24、電子注入電極25、保護層26を順次有する。

【0035】本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と電子注入電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じ、ホール注入・輸送層23と発光層とを混合しても良い。

【0036】電子注入電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、ホール注入電極は蒸着やスパッタ等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ (TFT) であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

【0037】ホール注入電極としては、好ましくは波長350nm〜800nm、より好ましくは発光した光の透過率が80%以上、特に90%以上となるような材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、酸化物透明導電薄膜が好ましく、例えば、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO)、酸化インジウム (In₂O₃)、酸化スズ (SnO₂) および酸化亜鉛 (ZnO) のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常In₂O₃とSnO₂とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。In₂O₃に対しSnO₂の混合比は、1〜20wt%が好ましく、さらには5〜12wt%が好ましい。In₂O₃に対しZnOの混合比は、12〜32wt%が好ましい。

【0038】ホール注入電極を成膜するにはスパッタ法が好ましい。スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜するホール注入電極の膜物性の制御のし易さや、成膜面の平滑度等を考慮するとDCスパッタ法を用いることが好ましい。

【0039】電極成膜後に、SiO₂等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50〜1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0040】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0041】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0042】発光層は、ホール (正孔) および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0043】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0044】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5〜500nm程度、特に10〜300nmとすることが好ましい。

【0045】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10〜10倍程度とすればよい。ホールもしくは電子の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0046】本発明の有機EL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-26

4692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0047】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0048】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等が開示されているものを挙げることができる。

【0049】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

【0050】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)

アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)

(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0051】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4

ーメトキシキノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) -μ-オキソビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0052】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0053】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0054】また、必要に応じて発光層は、少なくとも一種以上のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種以上の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、この混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0055】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こり難くなり、有機化合物がダメージを受け難くなり、素子寿命がのびるという利点があるが、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性を向上させることができる。

【0056】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0057】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(Alq_3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0058】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送

材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0059】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらには10/90~90/10、特には20/80~80/20程度) となるようにすることが好ましい。

【0060】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0061】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0062】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジジン化合物(トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0063】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設け層する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。またホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークス

ポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0064】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（ Alq^3 ）等の8-キノリノールなしいその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0065】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0066】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、前記逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0067】色変換膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0068】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0069】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0070】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0071】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0072】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0073】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0074】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu m$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu m$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0075】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}Pa$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1nm/sec$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0076】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0077】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、 $2\sim 30V$ 程度とされる。

【0078】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例1> Siウエハー上にDCスパッタ法にて、AlLi合金として、Li濃度がLi: 4.2at%のサンプルAと、Li: 8.0at%のサンプルBとをそれぞれターゲットとし、300nmの厚さにAlLi合金膜を成膜した。このときのスパッタ圧力と成膜レートは表1のようにした。また、スパッタガスにはArを用い、投入

電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットとの距離は90mmとした。

*【0079】

【表1】

表 1

スパッタ圧力 (Pa)	成膜レート (nm/min)	Li 濃度	
		サンプルA (at%)	サンプルB (at%)
0.3	10	2.4	4.7
1.0	8.4	3.8	7.0
2.0	6.3	4.6	8.7
3.0	4.9	4.9	9.3
4.5	3.3	5.6	10.8

【0080】ICPにより膜組成を調べたところ、表1のようであった。表1から明らかなように、スパッタ圧力を変化させることで、一つのターゲット組成に対して、成膜される電子注入電極のLi濃度を制御できることが確認された。

【0081】＜実施例2＞スパッタ法にて作製した厚さ100nmのパターニングITO透明電極（ホール注入電極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下、m-MTDATA）を蒸着速度0.2nm/sec、で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（以下、TPD）を、蒸着速度0.2nm/secで35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、Alq₃を蒸着速度0.2nm/sec、で50nmの厚さに蒸着して、発光・電子注入輸送層とした。次いで減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、DCスパッタ法にて、200nmの厚さにLi濃度が7.3at%のAlLi合金膜を成膜した。また、スパッタ時の圧力1.0Paで、スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0082】得られた有機EL素子に乾燥アルゴン雰囲気中で直流電圧を印加したところ、最高輝度として、14V、825mA/cm²で38000cd/mm²であった。10mA/cm²での定電流連続駆動では、初期は6.6V、560cd/mm²、輝度の半減時間は650時間で、その間の駆動電圧の上昇は1.5Vであった。また、大※

※きさが100μmを超えるダークスポットの発生および成長は、200時間まで認められなかった。結果を表2にサンプルNo. 4として示す。

【0083】＜実施例3＞実施例2において、成膜されるAlLi合金膜のLi濃度を0.81at%、2.2at%、5.2at%、10.4at%、11.4at%とした他は実施例2と同様にして、それぞれ電子注入電極を成膜し、有機EL素子の各サンプルを得た。

【0084】得られた各サンプルについて、定電流密度で連続駆動し電圧、発光輝度を測定した。発光した光は、すべて緑色（発光極大波長λ_{max}=530nm）発光であった。また、輝度半減時間およびその間の駆動電圧の上昇、100μmを超えるダークスポットの発生および成長時間を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0085】＜比較例1＞電子注入電極を真空共蒸着にて形成したMgAg（速度比10:1）とした以外は、実施例2と同様にして素子を作製し、評価したところ、最高輝度は15V、500mA/cm²で18000cd/mm²であった。10mA/cm²での定電流連続駆動では、初期は6.9V、470cd/mm²、輝度の半減時間は400時間で、その間の駆動電圧の上昇は2.6Vであった。また大きさが100μmを超えるダークスポットの発生および成長が96時間で認められた。結果を表2に示す。

【0086】＜比較例2＞電子注入電極を真空共蒸着にて形成したAlLi（Li濃度28at%）とした以外は、実施例2と同様にして素子を作製し評価したところ、初期は7.4V、470cd/mm²、輝度の半減時間は300時間で、その間の駆動電圧の上昇は3.6Vであった。また大きさが100μmを超えるダークスポットの発生および成長が48時間で認められた。結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

表 2

サンプル	Li 濃度	連続駆動	輝度	電圧	ダークスポット
No.	(at%)	電圧 (V)	輝度 (cd/mm ²)	半減時間 (h)	上昇 発生時間 (V) (h)
1	0.81	5.9	510	650	1.2 200
2	2.2	6.8	510	650	1.1 250
3	5.2	6.6	580	650	1.3 250
4	7.3	6.6	560	650	1.5 250
5	10.4	6.6	560	650	2.1 200
6	11.4	6.6	550	650	2.1 200
7*	MgAg	6.9	470	400	2.6 96
8*	28	7.4	470	300	3.6 48

* は比較例を表す

【0088】表2から明らかなように、本発明のサンプルは、発光輝度、輝度半減時間、電圧上昇、ダークスポットの発生において、比較例より優れた特性を示している。

【0089】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機層界面での密着性、電子注入効率が良好で、発光特性を向上させ、有機層へのダメージも少なく、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない電子注入電極を有する有機EL素子を実現できる。

*

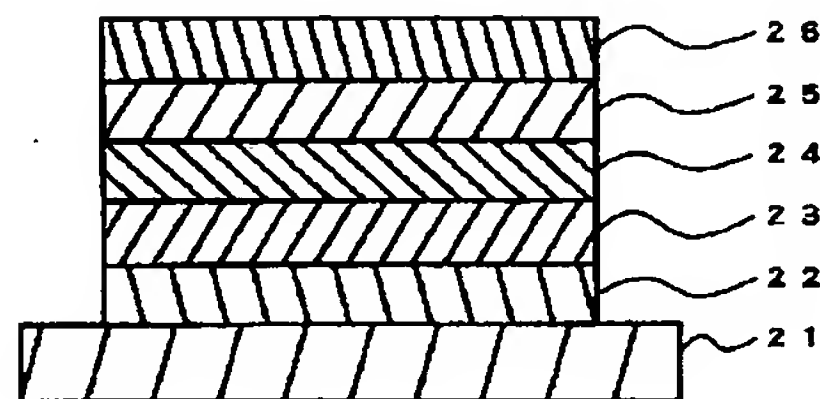
* 【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の構成例を示す概念図である。

【符号の説明】

- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 ホール注入・輸送層
- 24 発光および電子注入輸送層
- 25 電子注入電極
- 26 保護層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大久 和寿

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

*

※ (72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内